

FENOMENOS DE ALTERACION Y TRANSFORMACION FOSGENITA-CERUSITA.

PINA C.M.(1), LOPEZ-ANDRES, S.(1), RULL,F.(2) PRIETO,C.(2)
FERNNADEZ-DIAZ,M.(1) PRIETO, M.(3).

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense.

(2) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Valladolid.

(3) Dpto. Geología. Universidad de Oviedo.

ABSTRACT

The transformation of phosgenite into cerussite in a diffusing-reacting system has been studied. This transformation occurs in a narrow pH range. Mass-transfer and pH evolution in the system during the process was testified. The transformation development was monitored by Raman spectroscopy.

Phosgenite, cerussite, transformation, Raman spectroscopy

INTRODUCCION

Los fenómenos de alteración y transformación mineral evidencian cambios en las condiciones fisicoquímicas de los medios de cristalización. Dichos cambios son especialmente importantes en las zonas de alteración supergénica de depósitos primarios, siendo típicos de estas zonas los procesos de recristalización y transformación de fases metaestables.

La cerusita y la fosgenita son minerales característicos de los depósitos de alteración secundaria de yacimientos primarios de galena. Cuando la galena se ve acompañada de pirita, lo cual implica un medio ácido, domina la fosgenita. Por el contrario, en ausencia de pirita el mineral predominante es la cerusita. Esta dependencia con respecto a la acidez del medio, unido a ciertas condiciones de humedad y de presión de CO_2 , hacen que la transformación fosgenita-cerusita sea un fenómeno frecuente en la Naturaleza. (Starkey, 1988).

Las transformaciones minerales requieren el reordenamiento interno de las moléculas o átomos que conforman las fases inicial y final. Este reordenamiento puede llevarse a cabo, si las condiciones son adecuadas, en estado sólido. Sin embargo, la existencia de un fluido que ponga en contacto las fases implicadas puede dar lugar a un mecanismo alternativo de transformación. En este sentido, Cardew y Davey (1985) proponen un modelo de transformación por solución interpuesta entre las fases metaestable y estable. La presencia de esta solución permite, por una parte, la disolución de la fase metaestable y, por otra, la nucleación y crecimiento de la fase estable de manera independiente.

En este trabajo se estudia la transformación fosgenita-cerusita ocurrida en el interior de un sistema difusión-reacción. Esta transformación es una consecuencia de la continua evolución fisicoquímica que sufre el medio de crecimiento. (Pina et al., 1992). Así,

decrystalización, dando paso al crecimiento de cerusita. El mecanismo de crecimiento por solución interpuesta, propuesto por Cardew y Davey para algunos cambios polimórficos, resulta adecuado para explicar el conjunto de los fenómenos de alteración y transformación observados.

Por otra parte, el empleo de espectroscopía Raman ha permitido deducir relaciones estructurales entre las fases estudiadas. Asimismo, los espectros Raman proporcionan valiosa información referente a los cambios en la estructura local durante la transformación fosgenita-cerusita.

EXPERIMENTAL

Los fenómenos de alteración y transformación fosgenita-cerusita han sido observados en el interior de un tubo en "U". La rama horizontal de dicho tubo se llenó con gel de sílice, el cual se preparó acidificando con HCl (1N) una solución de Na_2SiO_3 (Merck, densidad 1.059 g/cm^3 y pH 11.2) y ajustando el pH a 5. Los reactivos utilizados fueron PbCl_2 (0.009 M) y Na_2CO_3 (0.1 N) y se vertieron 7.5 cm^3 de cada uno de ellos en las ramas verticales del tubo. La columna de difusión empleada tiene unas dimensiones de 280 mm. de largo y 9 mm. de diámetro. La difusión de los reactivos a lo largo de la columna de gel tuvo lugar a 25°C .

El seguimiento de la evolución fisicoquímica del sistema se llevó a cabo mediante la obtención de los perfiles de concentración de los reactivos y de las curvas de pH. Los primeros fueron establecidos mediante testificación experimental y según el protocolo descrito por Prieto et al. (1988). Las curvas de pH se determinaron añadiendo un Indicador Universal de pH (Merck de 4 a 10) a la columna de gel. La identificación de las fases obtenidas se realizó mediante difracción de rayos X.

Con el propósito de estudiar el comportamiento de las diferentes especies iónicas en el interior de las fases sólidas, los cristales han sido analizados mediante espectroscopía Raman. La obtención de espectros Raman para distintos momentos de la transformación fosgenita-cerusita ha proporcionado información referente a los cambios estructurales ocurridos.

RESULTADOS Y DISCUSION.

Poco tiempo después de comenzada la difusión el sistema se encuentra sobresaturado, tanto en fosgenita como en cerusita. Sin embargo, el predominio de los factores cinéticos sobre los termodinámicos favorece, en primer lugar, la cristalización metaestable de fosgenita. Esta cristalización supone una caída en el grado de sobresaturación, aproximándose la concentración de fosgenita en el medio a su solubilidad. Simultáneamente, y debido al avance de la difusión, la sobresaturación en cerusita aumenta drásticamente. Llegado cierto momento, la cerusita inicia su nucleación en un lugar próximo a los cristales de fosgenita crecidos previamente. Esta proximidad de la fase metaestable (fosgenita) y la estable (cerusita) da paso al desarrollo de un espectacular fenómeno de

transformación, el cual implica la disolución de fosgenita y el crecimiento de cerusita de forma simultánea.

Debido a que resulta energéticamente favorable la nucleación heterogénea sobre la homogénea, el crecimiento de la cerusita ocurre preferentemente sobre la superficie de la fosgenita. Entre las dos fases existe, no obstante, una delgada película de solución que permite, por una parte, la liberación de Cl^- de la estructura de la fosgenita y, por otra, la reorganización estructural necesaria. Ambos fenómenos serían difíciles de explicar si la transformación hubiera tenido lugar en estado sólido y a la temperatura a la que se han realizado las experiencias.

En las transformaciones minerales es frecuente la existencia de ciertas relaciones estructurales entre las fases implicadas. Estas relaciones pueden manifestarse macroscópicamente como agregados cristalinos orientados según direcciones cristalográficas de la fase inicial. En el caso de la transformación fosgenita-cerusita se observa una orientación de los ejes mayores de los cristales prismáticos de cerusita. Tal orientación está en relación con las direcciones que siguen los grupos $\text{CO}_3^{=}$ en la estructura de la fosgenita.

La comparación de los espectros Raman realizados en distintos momentos de la transformación fosgenita-cerusita aportan interesante información sobre los cambios estructurales ocurridos.

En la fig.1 se representa el espectro de la fosgenita, la cual muestra los modos de vibración propios de esta fase (Farmer, 1974). Las características más destacables de este espectro son la presencia del modo ν_3 en frecuencias relativamente bajas, la atenuación de una de las frecuencias degenerada de este modo y el desdoblamiento del modo ν_4 en dos componentes. Todo ello es una consecuencia de la disminución de simetría del entorno del $\text{CO}_3^{=}$ debida al "efecto pantalla" producido por el cloro.

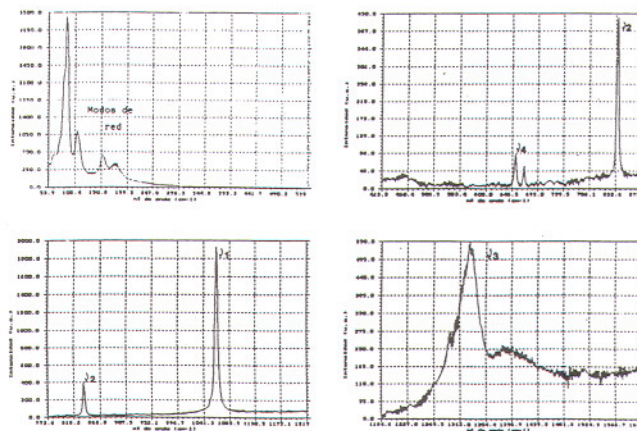


Fig. 1.- Espectro Raman de Fosgenita.

De forma análoga, en el espectro de la fig.2 quedan representados los modos característicos de la cerusita (Farmer, 1974). En él aparece, además, el modo ν_2 (teóricamente inactivo en Raman) debido a la asimetría que tiene el campo local del $\text{CO}_3^{=}$ en las estructuras tipo aragonito. Por otra parte es de destacar el típico desdoblamiento del modo ν_3 de la cerusita.

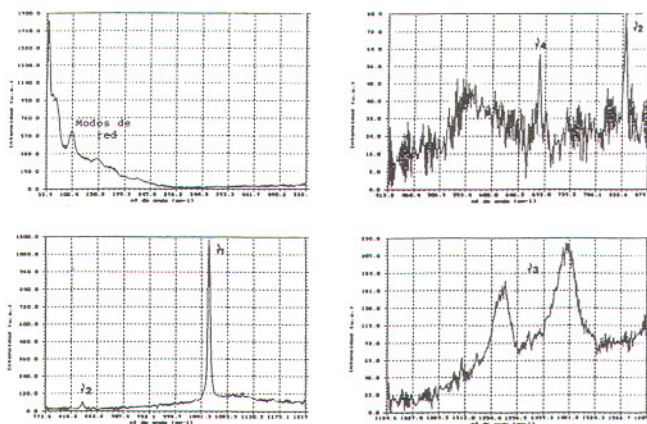


Fig. 2.- Espectro Raman de cerusita.

Como puede observarse, los modos de red de la fosgenita y de la cerusita son muy parecidos. Ello indica que el poliedro de coordinación del plomo apenas se ve modificado durante la transformación. No obstante, a medida que dicha transformación avanza, se aprecia cómo el modo ν_3 aparece cada vez más claramente desdoblado. Contrariamente, el doblete ν_4 sufre la atenuación de una de sus frecuencias. Esto último se encuentra relacionado con el aumento de simetría del entorno que supone la liberación de cloro de la estructura.

Finalmente, la comparación de los espectros pertenecientes a cerusita nucleada a partir del medio gel con los correspondientes a cerusita producto de la transformación muestran diferencias en todo el rango de frecuencias estudiadas. Este hecho se atribuye a que el reajuste definitivo de la estructura local no ha concluido, aun cuando la nueva fase (cerusita) pueda ser identificada por difracción de rayos X.

REFERENCIAS

- Farmer, V.C. (1974). The infrared spectra of minerals. Ed. Min. Soc.
PINA, C.M.; PRIETO, M.; FERNANDEZ-DIAZ, L. (1992): (En prensa).
PRIETO, M.; VIEDMA, C.; LOPEZ-ACEVEDO, V.; MARTIN-VIVALDI, J.L. y
LOPEZ-ANDRES, S. (1988): J. Crystal Growth, 92, 61-68
STARKEY, M.E. (1988): Scottish Journal of Geology, 24(1), 15-19.